



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ



И.о. заместителя руководителя УФИЦ
РАН по научно-организационной работе

И.Ф. Шаяхметов

2023 г.

ПРОГРАММА

вступительных испытаний по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам аспирантуры – программам подготовки научных кадров в аспирантуре по научной специальности

1.4.4 Физическая химия

Программа вступительных испытаний
одобрена на заседании Ученого совета ИНК УФИЦ РАН
от «31» марта 2023 г. Протокол № 3

Уфа 2023

Общие указания

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.4 Физическая химия предназначена для лиц, желающих проходить обучение в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук.

В программе описываются порядок проведения вступительного испытания, критерии оценивания, приведен список вопросов программы.

Порядок проведения вступительных испытаний

Вступительное испытание проводится в форме экзамена на основе билетов. В каждом экзаменационном билете по 2 вопроса. Экзамен проходит в письменной форме. Подготовка к ответу составляет 1 академический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Задания оцениваются от 0 до 100 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

Критерии оценивания

Оценка поступающему выставляется в соответствии со следующими критериями.

Отлично (80-100 баллов)

Поступающий в аспирантуру уверенно владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их строгими и полными доказательствами, уверенно отвечает на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.

Хорошо (60-79 баллов)

Поступающий в аспирантуру владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их доказательствами, в которых допускает отдельные неточности. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

Удовлетворительно (20-59 баллов)

Поступающий в аспирантуру знаком с основным материалом программы, приводит формулировки теорем и других утверждений, но допускает некоторые неточности, сопровождает их доказательствами, в которых допускает погрешности, или описывает основную схему доказательств без указания деталей. Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.

Неудовлетворительно (менее 20 баллов)

Поступающий в аспирантуру не владеет основным материалом программы, не знаком с основными понятиями, не способен приводить формулировки теорем и других утверждений, не умеет доказывать теоремы и другие утверждения, не знает даже схемы доказательств. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

Список примерных экзаменационных вопросов

1. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы и их свойства. Уравнения состояния.

2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.

3. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

4. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса и их свойства. Уравнения Максвелла.

5. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов. Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Неидеальные растворы и их свойства.

6. Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, строго регулярные растворы и их свойства.

7. Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды диаграмм состояния. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

8. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его применение к различным фазовым переходам первого рода. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

9. Закон действия масс. История его открытия и современная трактовка. Различные виды констант равновесия и связь между ними. Химическая переменная. Химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах.

Термодинамический вывод закона действия масс.

10. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции, их термодинамический вывод.

11. Явление адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Изотермы и изобары адсорбции.

12. Механическое описание молекулярной системы. Фазовые Г- и μ -пространства. Функция распределения Максвелла-Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

13. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

14. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики. Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа.

15. Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов.

16. Описание необратимых процессов в термодинамике. Потoki. Силы. Феноменологические законы для скоростей процессов. Открытые и закрытые системы. Необратимые процессы и производство энтропии. Зависимость скорости производства энтропии от обобщенных потоков и сил. Стационарное состояние системы и теорема Пригожина.

17. Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Определение константы скорости и порядка реакции.

18. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Зависимость константы скорости от температуры. Уравнение Аррениуса.

19. Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий.

Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

20. Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций.

21. Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности.

22. Макрокинетика. Роль диффузии в кинетике гетерогенных реакций. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии).

23. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа.

24. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ, нуклеофильный и электрофильный катализ.

25. Твердые кислоты как катализаторы. Цеолиты и их свойства. Кислотно-основные катализаторы процессов переработки нефти. Бифункциональные катализаторы. Механизмы каталитического превращения углеводородов.

26. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

27. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Энергия активации каталитических реакций. Неоднородность поверхности катализаторов, Нанесенные катализаторы.

28. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительных реакций. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Определение теоретической электрохимии, ее разделы и связь с задачами прикладной электрохимии. Понятие электрохимического потенциала.

29. Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия.

30. Основные допущения теории Дебая-Хюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая-Хюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

31. Физические основы теории Дебая-Хюккеля-Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

32. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала.

33. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов.

34. Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция.

35. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.

Литература для подготовки

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2-х т. М., 1963, 1969.
2. Эткинс П. Физическая химия: В 2 т. М.: Мир, 1980. Т.1, 2.
3. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А. Основы физической химии. В 2 ч. М.: Лаборатория знаний, 2021.
4. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
5. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М., 1978.
6. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М., 1976.
7. Боресков Г.К. Катализ. Новосибирск, 1971. Ч. 1, 2.

8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., 1978.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
10. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.. 1977.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1984.
12. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., 1964.
13. Гельман Г. Квантовая химия. М.: Бином, 2011.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
15. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. Л., Химия, 1987.

Программа вступительных испытаний в аспирантуру составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями и паспортом научной специальности 1.4.4 Физическая химия.

Программу вступительных испытаний по специальной дисциплине научной специальности 1.4.4 Физическая химия разработали:

Д-р хим. наук, профессор Шарипов Г.Л.

Д-р хим. наук, доцент Сабиров Д.Ш.